

丽江乌头中的一个新二萜生物碱

陈泗英 邱林刚*

(中国科学院昆明植物研究所, 昆明)

摘要 从丽江乌头根中分离、鉴定了三个二萜生物碱成分, 其中碱Ⅰ、碱Ⅱ分别为已知成分阿克诺辛 (aconosine) 和哪拉碱 (dolaconine); 碱Ⅲ为一新的 C_{18} -型二萜生物碱, 从MS、IR、 1H NMR、 ^{13}C NMR等光谱数据推定了其结构, 并命名为丽日碱甲 (liconosine A)。

关键词 乌头属; 丽江乌头; 二萜生物碱; 丽日碱甲

丽江乌头 (*Aconitum forrestii* Stapf) 为毛茛科乌头属植物, 在丽江不同地区采集到的该种植物样品所含化学成分各不相同^[1-5]。本实验所用植物样品是采自云南省丽江玉龙丽日各下台 (与上台海拔相差300公尺), 从其根中共分到三个二萜生物碱, 经MS、IR、 1H NMR、 ^{13}C NMR的解析及与标准样品的对照, 将碱Ⅰ、碱Ⅱ分别鉴定为阿克诺辛 (aconosine) 和哪拉碱 (dolaconine)。本文主要报道碱Ⅲ (3) 的光谱数据及结构推导。

碱Ⅲ为无色针状结晶, mp 240—242℃。根据质谱及元素分析确定其分子式为 $C_{20}H_{29}NO_4$ 。MS (m/z): 347 (M^+ , 28)、332 (M^+-15 , 6)、317 (M^+-30 , 100)、316 (M^+-31 , 60)。IR (cm^{-1}): 3500 (OH)、1650 (N=C)。 1H NMR (δ): 3.26、3.36 (各3H, s, $2 \times OCH_3$)、4.1 (1H, b. s, $C_{17}-H$)、4.2 (1H, t, $J = 5$ Hz, $C_{14}-\beta H$)、7.5 (1H, b. s, $C_{18}-H$)。 ^{13}C NMR数据见表1。故碱Ⅲ应有示性式 $C_{18}H_{21}N(OCH_3)_2(OH)_2$, 为 C_{18} -型氮去烷基二萜生物碱。

质谱中 M^+-15 的碎片离子峰很弱, 而具有很强的 M^+-31 的碎片峰, 表明 C_1 为 α -甲氧基取代^[6]; 氢谱中在 δ 0.8左右未显示 C_{18} 特征的叔甲基氢讯号, 又无 C_{18} 位亚甲基质子的AB系统吸收峰, 且碳谱中也无低场的三重峰, 因此碱Ⅲ为 C_{18} -型二萜生物碱。 δ 4.0左右无 C_6 甲氧基取代时相应的偕质子讯号, 以及根据生源关系将另一甲氧基指定在 C_{16} β 取代。至于两个羟基的位置, 根据氢谱中有 C_{14} α -羟基取代时的偕质子讯号 (δ 4.2, 1H, t, $J = 5$ Hz) 以及几乎所有的该类生物碱具 C_8 含氧取代^[7], 故二个羟基分别指定在 C_{14} 和 C_8 位, 这点由碳谱 δ 75.0 (d) 和72.0 (s) 的 ^{13}C 讯号与阿克诺辛比较也得到了证明。又从红外光谱、核磁共振氢谱和碳谱知道该化合物的氮是去烷基并

与C₁₇或C₁₉形成了碳氮双键；核磁共振氢谱示C₁₉-H δ 值为7.5 (1H, b.s)，由于C₁₉-H与C₄-H的偶合常数很小，而且还与C₁₇-H有远程偶合，所以示宽的单峰；C₁₇-H的化学位移为4.1 (1H, b.s)，由于C₁₇-H与C₇-H的双面夹角接近90°，所以与C₁₉-H同样的原因，C₁₇-H也显示宽的单峰，故只能是C₁₉与氮形成了C=N，¹³C NMR中的δ 175.0 (d) 的讯号也证明了这一点。C₁₇-H因受C=N的影响，由通常的δ 3.0左右向低场位移至δ 4.1，又从¹³C NMR中看到，由于受该C=N各向异性效应的影响，C₁、C₂和C₃的δ 值与阿克诺辛相应的碳比较分别向高场偏移约6、9、16个 ppm，C₄和C₅分别向低场位移8和9 ppm，故碱Ⅲ推定为 (3) 式，并命名为丽日碱甲 (liconosine A)。

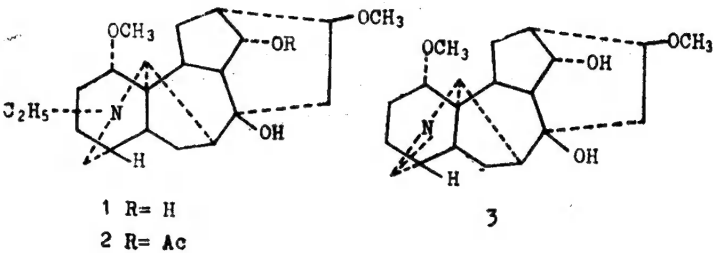


表 1 丽日碱甲的¹³C NMR化学位移
Table 1 ¹³C NMR chemical shifts of liconosine A(δ, ppm)

Carbon	aconosine	liconosine A	Carbon	aconosine	liconosine A
1	86.5	80.6(d)	12	26.3	26.9(t)
2	29.1	20.7(t)	13	45.7	43.2(d)
3	36.6	20.8(t)	14	75.6	75.0(d)
4	30.0	38.4(d)	15	39.3	38.7(t)
5	45.6	54.3(d)	16	82.3	80.9(d)
6	27.9	26.7(t)	17	63.1	60.8(d)
7	46.2	43.7(d)	19	50.4	175.0(d)
8	73.2	72.0(s)	C-1'	56.4	56.7(q)
9	47.2	45.3(d)	C-16'	56.4	56.7(q)
10	38.3	37.3(d)	N-CH ₂	49.6	
11	48.8	48.8(d)	CH ₃	13.6	

陈泗英等〔1-3〕从采自云南丽江玉龙丽日各上台的丽江乌头根中分得的成分有 chasmanine、talatizamine、yunaconitine、forestine、foresticine、acoforine、crassicau-line A、acoforesticine、acoforestinine、8-deacetyl-yunaconitine 等，皆属C₁₉型二萜生物碱的酯碱或胺醇，而王崇恒等〔4, 5〕从丽江乌头中分到的成分有 liwaconitine、

vilmorrianine C、crassicauline A、yunaconitine、chasmaconitine、aconosine、camaconine等，除 aconosine 属 C_{18} 型二萜生物碱外，其它皆为 C_{19} 型二萜生物碱，而此次研究所分到的植物成分全为 C_{18} 型二萜生物碱，而且碱Ⅲ的这种氮去烷基碳氮双键形式的 C_{18} 型二萜生物碱还属首次得自植物体中的天然产物；更有趣的是在不同的海拔、地区，同种植物的成分变化如此之大，也给化学分类和化学生态学增加了新的内容。

实 验 部 分

本实验所用植物样品采自云南省丽江玉龙丽日各下台。熔点用微量熔点仪测定，未校正。核磁共振谱用Brucker WH-90脉冲傅立叶变换核磁共振波谱仪测定，以 $CDCl_3$ 为溶剂，TMS为内标；红外光谱用IR-450型分光光度计（KBr压片）测定。质谱用Finnigan-4510型质谱仪测定，采用20 eV的电子轰击电离源。薄层层析采用硅胶G硬板，展开剂：（1）环己烷-二乙胺（4：1）；（2）氯仿-甲醇-丙酮（4：1：1），改良碘化铋钾试剂显色。

生物碱的提取分离

丽江乌头根粉6970克，用85%乙醇室温浸泡三次，每次浸泡三天，减压蒸去乙醇，所得浸膏用2% H_2SO_4 溶液提取，合并酸水液，再用氨水碱化并用氯仿萃取，蒸去氯仿，得总生物碱41.5克。

总碱用750克硅胶（200—300目，上海五四化学试剂厂生产）上柱，用石油醚-丙酮梯度洗脱（从9：1开始），每份收集约200 ml，5—12份得碱Ⅰ（8.9克），3—4份（约10.6克）经氧化铝柱层析，用石油醚-乙酸乙酯（10：1）洗脱，得碱Ⅰ7.7克和碱Ⅱ2.4克。28—105份由制备薄层层析得碱Ⅲ（微量）。

碱Ⅰ的鉴定

碱Ⅰ为无色柱状结晶，mp 147℃（丙酮）。分子式 $C_{22}H_{35}NO_4$ 。其质谱、红外光谱、核磁共振氢谱和碳谱与已知样品阿克诺辛（aconosine）一致〔8〕，二者的薄层层析Rf值一致。

碱Ⅱ的鉴定

碱Ⅱ为无色簇状结晶，mp 43—45℃。分子式 $C_{24}H_{37}NO_5$ 。其质谱、核磁共振氢谱与已知生物碱哪拉碱（dolaconine）一致〔8〕，二者的薄层层析Rf值相同，混合熔点不下降。

碱Ⅲ的鉴定

碱Ⅲ为无色针状结晶，mp 240—242℃（甲醇、丙酮）。分子式 $C_{20}H_{29}NO_4$ ，元素分析（%）：C 68.94，H 8.49，N 3.77；计算值：C 69.13，H 8.49，N 4.03。MS（m/z）：347（ M^+ ，28）、332（ M^+-15 ，6）、317（ M^+-30 ，100）。IR（ cm^{-1} ）：3500（OH）、1650（N=C）。 1H NMR（ δ ，ppm）：3.26、3.36（各3H，s， $2 \times OCH_3$ ），4.1（1H，br. s， $C_{17}-H$ ）、4.2（1H，t， $J=5Hz$ ， $C_{14}-\beta H$ ）、7.5（1H，br. s， $C_{19}-H$ ）。 ^{13}C NMR见表1。

致谢 本文中的红外、质谱、核磁共振谱、元素分析皆由本室仪器组测定；植物标本由王文采先生鉴定；样品由本所吕正伟采集。

参 考 文 献

- 1 Pelletier S W, Joshi B S, Chen Siying et al. *J Nat Prod* 1984; 47(3), 474—477
- 2 Pelletier S W, Joshi B S, Glinski J A, *Heterocycles* 1987; 25: 365—376
- 3 陈泗英, 刘玉青. 云南植物研究 1984; 6(3), 338—340
- 4 王崇恒, 陈迪华, 宋维良. 中草药 1983; 14(1): 5—7
- 5 Wang Chongheng, Chen Dihua, Sung Weiliang. *Planta Med* 1983; 48: 55
- 6 Yunusov M S, Rashikez Ya V, Telnov V A, Yunusov S Yu. *Khim Priro Soedin* 1969; 6: 515—519
- 7 王峰鹏. 药学报 1981; 16: 943
- 8 罗士德, 陈维新. 化学学报 1981; 39(8): 808—810

A NEW DITERPENOID ALKALOID FROM ACONITUM FORRESTII

Chen Siying, Qiu Lingang

(Kunming Institute of Botany, Academia Sinica, Kunming)

Abstract Three C_{18} -diterpenoid alkaloids were isolated from *Aconitum forrestii* Stapf collected in Lijiang area, Yunnan province, at the altitude of 3200 m, two known alkaloids, aconosine (1), dolaconitine (2), and one new alkaloid, liconosine A (3), whose structures were determined based on spectroscopic evidence.

It is interesting to note that liconosine A (3), whose structure feature is dealkylated and with $N=C$ double bond, appears to be unique in the C_{18} -diterpenoid alkaloids. More than interesting is that the chemical components of this plant is different according to its growing altitude. The once studied *Aconitum forrestii* Stapf collected in Lijiang area, Yunnan province, at the altitude of 3500 m, contained thirteen C_{18} -diterpenoid alkaloids, which indicates that difference in plant growing altitude leads to different chemical types. Since C_{18} -diterpenoid alkaloids are more evolved than C_{18} -type, the above result will possibly be significant for chemical ecology.

Key words *Aconitum*; *A. forrestii*; Diterpenoid alkaloid; Liconosine A